

Cr 含量对 Ti-Nb-Cr 合金抗腐蚀性影响的电子结构计算

程超 王逊 孙嘉兴 曹超铭 马云莉 刘艳侠

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti-Nb-Cr alloy

Cheng Chao Wang Xun Sun Jia-Xing Cao Chao-Ming Ma Yun-Li Liu Yan-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 197101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180956

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180956>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Fe 掺杂 GaN 光电特性的第一性原理研究

First-principles study on the optical properties of Fe-doped GaN

物理学报.2018, 67(10): 107102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172290>

Cu₂O 共掺杂 AlN 晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of Cu-O co-doped AlN

物理学报.2018, 67(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172096>

基于锡组分和双轴张应力调控的临界带隙应变 Ge_{1-x}Sn_x 能带特性与迁移率计算

Calculations of energy band structure and mobility in critical bandgap strained Ge_{1-x}Sn_x based on Sn component and biaxial tensile stress modulation

物理学报.2018, 67(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171969>

过渡金属掺杂锐钛矿 TiO₂(101) 表面的改性

Modification of the photocatalytic properties of anatase TiO₂ (101) surface by doping transition metals

物理学报.2017, 66(6): 067101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067101>

Na⁺ 替位掺杂对 Li₂MnSiO₄ 的电子结构以及 Li⁺ 迁移过程的影响

Effect of Na substitution on the electronic structure and ion diffusion in Li₂MnSiO₄

物理学报.2016, 65(5): 057101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057101>

Cr含量对Ti-Nb-Cr合金抗腐蚀性影响的电子结构计算*

程超¹⁾ 王逊²⁾ 孙嘉兴¹⁾ 曹超铭¹⁾ 马云莉¹⁾ 刘艳侠^{1)†}

1) (辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

2) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

(2018年5月14日收到; 2018年7月12日收到修改稿)

许多实验报道中表明合金化元素Cr能够提高Ti基合金的抗腐蚀性. 为了解Cr元素含量对Ti-Cr-Nb合金的影响, 本文计算了不同Cr含量的Ti-Cr-Nb合金的内聚能、形成能、费米能级和态密度等参数. 分析了Cr含量对合金的电子结构稳定性以及腐蚀性能的影响. 结果表明: 随着Cr含量的增加, 体系内聚能升高, 形成能增加, 体系稳定性略有下降, 且材料形成条件变得苛刻; 费米能级明显降低, 体系不易失去电子, 抗腐蚀性能增强; 体系金属键增强, 失电子能力降低, 抗腐蚀性能提高; 态密度与差分电荷密度研究表明, Cr含量的增加使得体系金属键增强, 表明体系抗腐蚀性的提高. 从费米能级和态密度图中发现, 当Cr含量约为18.75 at.%时, 合金的耐腐蚀性最优.

关键词: 第一原理, 电子结构, Ti-Cr-Nb合金, 腐蚀机理

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 71.20.Gj, 81.65.Kn

DOI: 10.7498/aps.67.20180956

1 引言

Ti基合金因其具有优良的特性而被广泛应用在航空航天和医学工程等领域^[1-5]. 然而, 随着科技的发展, 对合金材料的性能要求也越来越高, 因此, 研发性能更加优越的耐腐蚀合金材料至关重要. Ti-Cr-Nb三元合金体系在理论以及实验研究中表现出优异的特性^[6-8], 在航空航天和医学工程等领域有很好的应用前景.

在早期的报道中提到合金化元素Cr含量的增加可以明显的提高Ti基合金的抗腐蚀性. Fujiwara等^[9]发现随着Cr含量的提高, 当V-Cr-Ti合金在空中氧化后, 其重量的增加量减少, 表明体系抗腐蚀能力提高. Yu等^[10]发现在电化学阻抗谱中, Cr含量的增加提高了极化电阻(R_p), 降低了凹陷角, 这与耐蚀性有很大关系. Takemoto等^[11]的研究表

明随着合金中Cr含量的增加, 合金的氧化物薄膜中氧化铬的量增加, 提高了Ti-Cr合金在氟化物中的耐腐蚀性.

近年研究^[8,12,13]表明Ti-Nb-Cr合金具有良好的物性(高强度, 低密度, 断裂韧性和较低的弹性模量). 如Thoma和Perepezko^[14]处理产生了BCC结构的Ti-Cr-Nb合金, 并发现该材料表现出很好的韧性; 董旭坤等^[15]制备了Cr-40Ti-20Nb合金, 实验结果发现该合金比Cr₂Nb的硬度低, 而可塑性得到了改善; Davidson等^[16]研究表明, Nb-Cr-Ti合金比Nb-Cr二元合金具有更好的断裂韧性和抗疲劳裂纹扩展能力, 但针对Ti-Cr-Nb三元合金的抗腐蚀性研究报道较少. 我们通过第一原理计算对Ti-Cr-Nb三元合金体系进行理论探究. 从微观层次解释合金化元素Cr对Ti-Cr-Nb合金抗腐蚀性的影响. 由于金属腐蚀的本质是金属中电子的转移过程, 所以本文主要计算了Ti-Cr-Nb三元合金体

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ldlyx@163.com

系的能量、费米能级、态密度以及差分电荷密度等电子结构参数. 通过第一原理计算解释合金化元素Cr的含量对合金抗腐蚀性能的影响.

2 模型与计算方法

本文以Ti-25 at.%Nb合金为基体, 分别用Cr替换掉合金中的1—4个Ti原子, 所选取的晶体结构如图1(a)—(e)所示. 所有晶格结构选取BCC结构是由于 $\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}$ 合金是稳定的 β 相Ti合金^[17–19], 并且Cr也是 β 相稳定剂.

本文采用基于密度泛函理论^[20]的VASP^[21,22]软件包(Vienna *ab-initio* simulation package)进行计算. 选择广义梯度近似^[23](generalized gradient approximation)来处理电子的交换关联能. 布里渊区整合使用Monkhorst-Pack^[24]特殊 k 点取样. 合金截断能取380 eV, k -points取 $4 \times 4 \times 4$, 自洽迭代循环中, 总能的收敛标准选取 1×10^{-4} , 原子弛豫收敛标准取0.01, 原子弛豫最大步数设置为100, 并采用共轭梯度算法来优化原子的位置. 态密度及差分电荷密度计算中, 截断能提高至400 eV, k -points值取 $6 \times 6 \times 6$ 提高体系计算精度.

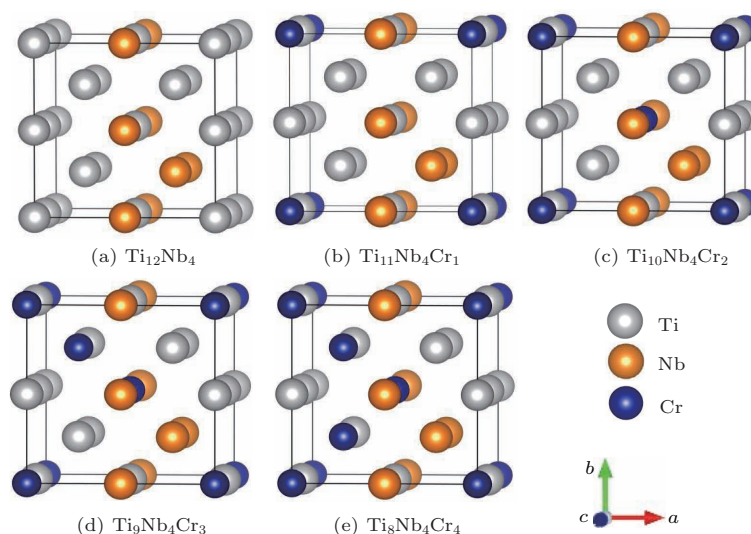


图1 合金的晶格结构

Fig. 1. The crystal structure of alloys.

3 结果分析

3.1 内聚能和形成能

合金的内聚能是指自由形态下的孤立原子形成合金时释放出的能量, 并且能量越小说明体系的原子结合越紧密, 结构越稳定. 合金的形成能是指金属原子从单质状态形成化合物状态时所吸收或释放的能量. 形成能是用来解释形成体系时的难易程度, 如果形成能为负, 说明形成该物质的条件比较容易; 相反, 若形成能为正, 说明形成该物质的条件较苛刻.

首先, 我们对纯金属Ti, Nb, Cr进行能量计算, 并与实验值进行对比, 考察了计算结果的可靠性, 如表1所列. 纯金属单胞与合金的内聚能 E_{coh} 的计算公式^[25–27]为

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N} \left(E_{\text{tot}} - \sum_i^m n_i E_i \right), \quad (1)$$

式中 N 表示合金中总的原子数, E_{tot} 为合金或单胞总能量, i 表示合金中第 i 个合金化元素, m 表示合金化元素的种类, n_i 表示合金中合金化元素的原子数且 $N = \sum_i^m n_i$, E_i 为合金化元素 i 的孤立原子能量. 当计算体系为单质时 $i = m = 1$.

表1 三种合金化元素的内聚能与其实验值

Table 1. The calculated cohesive energy and the experimental value of the three alloying elements.

Element	$E_{\text{isolated}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	E_{tot}/eV	E_{coh}/eV	Exp. ^[28]
Ti	-2.81	-15.29	-4.83	-4.85
Nb	-2.70	-20.13	-7.36	-7.57
Cr	-5.48	-18.95	-4.00	-4.10

从表 1 中结果的比较可以看出, 我们的计算值非常接近实验值, 表明我们的计算是可靠的.

其次, 计算了 Cr 原子含量不同的体系的内聚能与形成能, 如表 2 所列. 形成能 E_{from} 的计算公式^[29] 为

$$E_{\text{from}} = E_{\text{tot}} - (nE^{\text{Ti}} + mE^{\text{Nb}} + lE^{\text{Cr}}), \quad (2)$$

式中 E_{tot} 为合金体系总能量; n , m 和 l 分别为合金中 Ti, Nb 和 Cr 的原子数; E^{Ti} , E^{Nb} 和 E^{Cr} 分别是 Ti, Nb 和 Cr 单质原子平均能量.

表 2 合金体系的总、内聚能和形成能

Table 2. The total energy, cohesive energy and formation energy of the alloy system.

Alloy	E_{tot}/eV	E_{coh}/eV	$E_{\text{from}}/\text{eV}$
Ti ₁₂ Nb ₄	-132.33	-5.48	-0.33
Ti ₁₁ Nb ₄ Cr ₁	-134.39	-5.45	-0.56
Ti ₁₀ Nb ₄ Cr ₂	-135.27	-5.33	0.39
Ti ₉ Nb ₄ Cr ₃	-137.02	-5.28	0.47
Ti ₈ Nb ₄ Cr ₄	-138.78	-5.22	0.54

从表 2 中可见, 随着 Cr 元素含量的增加, 体系的总能不断减小, 而内聚能却不断增加, 说明体系的稳定性缓慢降低^[30,31]. 从形成能上看, 除了 Ti₁₁Nb₄Cr₁ 以外的其他合金形成能逐渐增大, 并且逐渐增大为正值. 这说明随着 Cr 含量的增大合金形成的条件越苛刻^[31], 但内聚能都为负值, 说明合金形成后会稳定地存在.

3.2 费米能级

我们测定了这几种合金的费米能级, 如图 2 所示. 从电化学角度考虑金属的腐蚀与电子的转移有关^[32], 因此分析合金的抗腐蚀性, 体系电子结构的稳定是至关重要的. 费米能级指电子填充的最高水平, 而电子优先填充低能级再填充高能级是电子填充的基本规则. 这表明, 如果费米能级越高, 越容易失去电子^[33], 相反, 费米能级越低, 越不易失电子. 而金属腐蚀的氧化反应的本质是电子得失的电子转移过程. 所以我们可以分析费米能级的高低来对合金的抗腐蚀进行初步判断^[34,35].

从图 2 中可以看出, 无 Cr 的 Ti₁₂Nb₄ 的费米能级最高, 添加 Cr 后的 Ti_{12-x}Nb₄Cr_x ($x = 1-4$) 的费米能级明显降低, 表明 Cr 的加入提高了 Ti-Nb

合金的耐腐蚀性. 三元合金 Ti_{12-x}Nb₄Cr_x ($x = 1-4$) 的费米能级差别很小, 说明加入少量的 Cr 可以改善腐蚀性能. 我们还发现, 随着 Cr 含量的增加, 合金的费米能级降低, 但当 Cr 含量达到 25 at.% (Ti₈Nb₄Cr₄) 时, 费米能级再次升高, 可以发现 Cr 含量为 18.75 at.% 时合金的抗腐蚀性最好. 而在之前的报道中^[13] 实验测量了 Ti-Nb-Cr 三元合金钝化膜的击穿电压, 发现三种合金 Ti₈₀Cr₁₀Nb₁₀, Ti₇₀Cr₂₀Nb₁₀, Ti₆₀Cr₃₀Nb₁₀ 之中击穿电压最高的是 Cr 含量为 20 at.% 的 Ti₇₀Cr₂₀Nb₁₀ 合金, 与本文结果相符合.

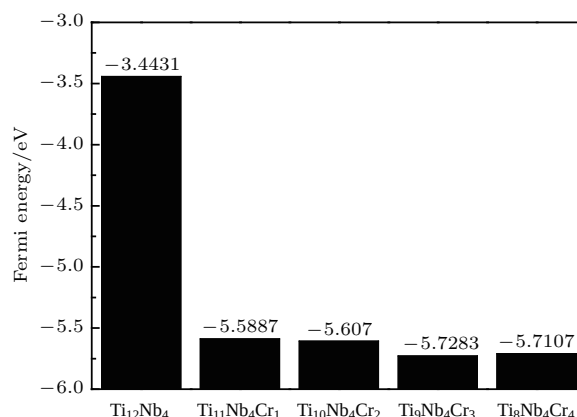


图 2 五种合金的费米能级对比

Fig. 2. The Fermi level of alloys.

3.3 态密度

图 3 为不同合金的态密度图, 并且以能量零点为费米能级. 从图中可以看到所有的合金在费米能级处都不为 0, 表现为金属性^[36,37]. 从图 3(a) 中发现在费米能级附近 Ti 的 d 轨道电子态密度最高, 说明费米能级附近主要是 Ti 的 d 轨道电子提供态密度^[38], 并且由 Ti 主要决定合金的金属性. 从图 3(a) 中可看出, 在 -1.5—-0.8 eV 的能量范围内, Ti 的 d 轨道与 Nb 的 d 轨道出现杂化, -5.8—-2.2 eV 的能量范围内 Ti 的 s 轨道与 Nb 的 s 轨道发生轨道杂化现象. 并且费米能级两侧出现尖峰, 说明 Ti₁₂Nb₄ 合金存在能隙.

观察合金体系的总态密度图, 发现随着 Cr 含量的提高, 合金体系中的能隙逐渐被消除, 如图 3(f) 所示. 能隙^[39-41] 的两个峰分别代表一个成键态和一个反键态, 那么能隙逐渐被消除, 表示两种键态之间的关系被消除, 也就是说自旋与反自旋所构成的成键方式不存在了, 说明体系的稳定

性随着Cr的含量的升高而降低,这与我们之前计算内聚能的结果是保持一致的.除了 $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$ 合金以外,其余三元合金在费米能级处Cr原子

d轨道态密度最高,说明这三种合金的金属性都是由Cr原子决定的.并且在能量 $-1.5\text{--}0.5\text{ eV}$ 的范围内Cr, Ti和Nb三种原子d轨道出现杂化峰,

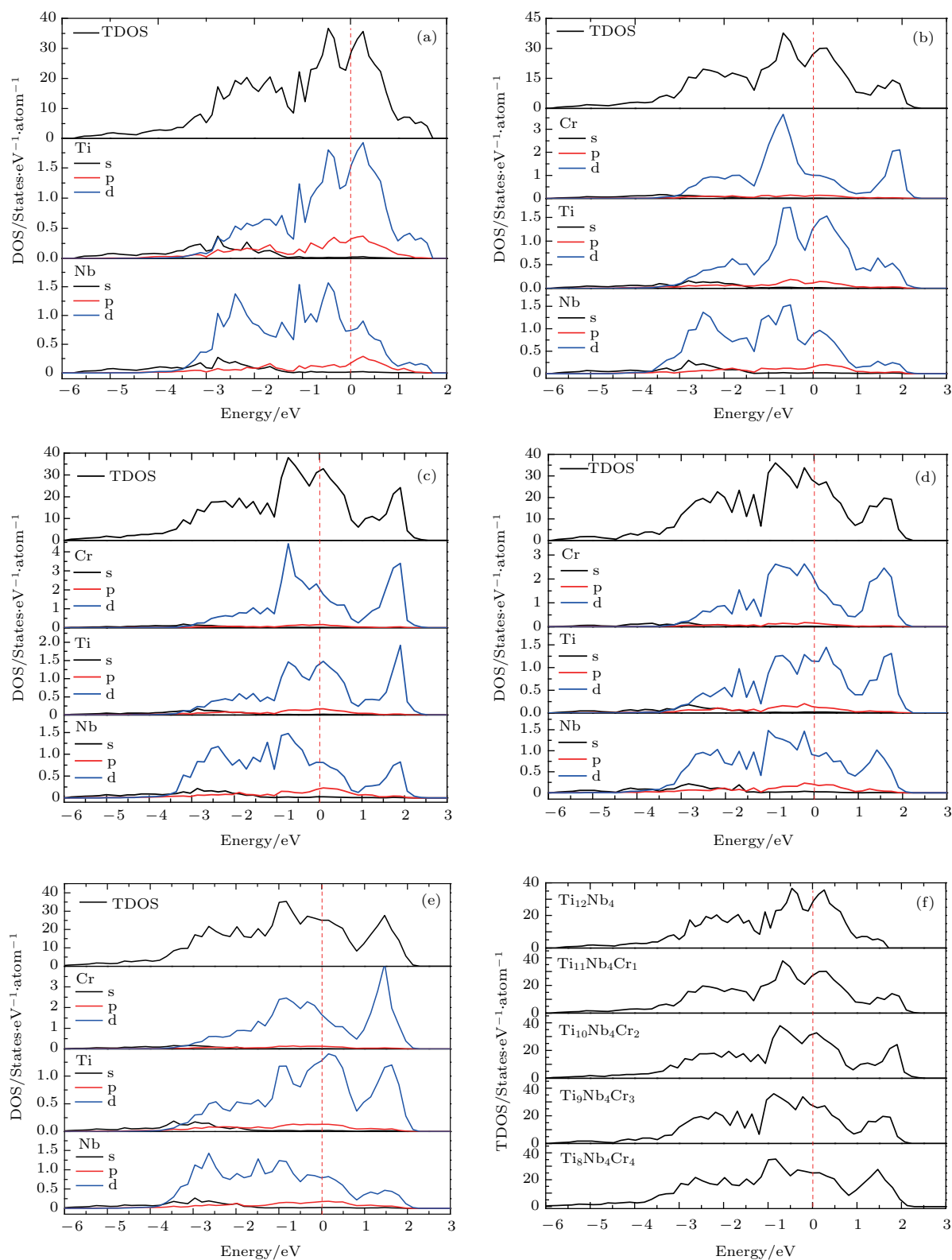


图3 合金态密度图 (a) $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$; (b) $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$; (c) $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_4\text{Cr}_2$; (d) $\text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3$; (e) $\text{Ti}_8\text{Nb}_4\text{Cr}_4$; (f) 合金总态密度
Fig. 3. Cr atomic size of alloys with different DOS diagrams: (a) $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$; (b) $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$; (c) $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_4\text{Cr}_2$; (d) $\text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3$; (e) $\text{Ti}_8\text{Nb}_4\text{Cr}_4$; (f) TDOS of alloys.

说明有共价键的性质^[42]. 对于 $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$ 合金, 观察DOS图发现在费米能级附近, Ti的d轨道能量最高, 这说明 $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$ 合金中Ti元素主要控制合金的金属性.

图3(f)是各个合金的总态密度的对比, 从图中可见态密度值最大处, 呈现出向能量低方向移动的趋势. 态密度是能带的投影, 那么态密度最大值处也就是电子轨道能级最密处. DOS图提供电子可能占据的能级的分布情况, DOS图的最大值向低能级方向移动, 说明随着Cr含量的增加, 合金体系更多的电子占据低能级. 体系电子越稳定, 越不易失电子发生氧化还原反应, 表现出抗腐蚀性能越好. 为更详细直观地比较, 我们绘制了DOS的极值, 如图4所示. 根据图中的变化趋势, 我们发现当Cr含量在18.75 at.%左右时的 $\text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3$ 合金DOS值最低, 说明该合金的耐腐蚀性能最优, 而这与我们上面工作中的费米能级的测定是相符合的.

3.4 差分电荷密度

为了更准确地分析体系电子性质随Cr含量变化的趋势, 我们绘制了差分电荷密度图, 用来分析键强和成键性质. 图4为合金体系(101)面的差分电荷密度图. 差分电荷密度是指不同原子组成体系之后的电荷的重新分布, 是成键前后电荷转移的电荷密度的差值. 差分电荷密度的定义式:

$$\Delta_{\text{RHO}} = \text{RHO}_{\text{sc}} - \text{RHO}_{\text{atom}}, \quad (3)$$

式中 RHO_{sc} 是自洽的面电荷密度, RHO_{atom} 是相应的非自洽的面电荷密度.

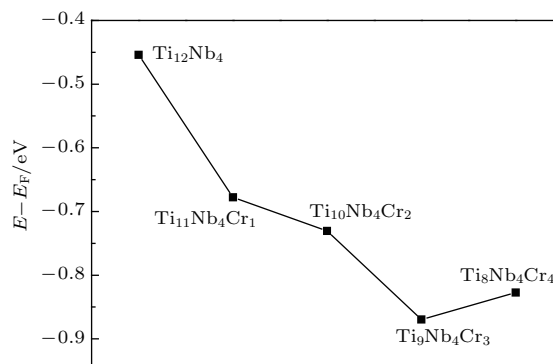


图4 态密度极值

Fig. 4. The extreme value of DOS.

从几种合金的差分电荷密度图可见, 合金中原子周围电荷均匀的分布, 通过图中的色度能够看出原子周围存在着大量的电荷, 说明所有合金中原子之间都呈现典型的金属键特征. 从图5(a)可以看出, Ti-25 at.%Nb合金中的原子形状均匀, 几乎没有发生畸变, 而且不论是Ti—Ti键还是Ti—Nb键均有些许的电子云黏连, 说明原子之间有一些共价键的性质, 但总体上原子之间的电荷均匀分布, 体系主要呈现金属键性质.

从图5(a)—(e)的对比来看, Cr原子并没有发生与其他原子的电子云发生黏连, 呈现出强金属键的性质. 这也说明Cr的增加削弱了体系中键的共价

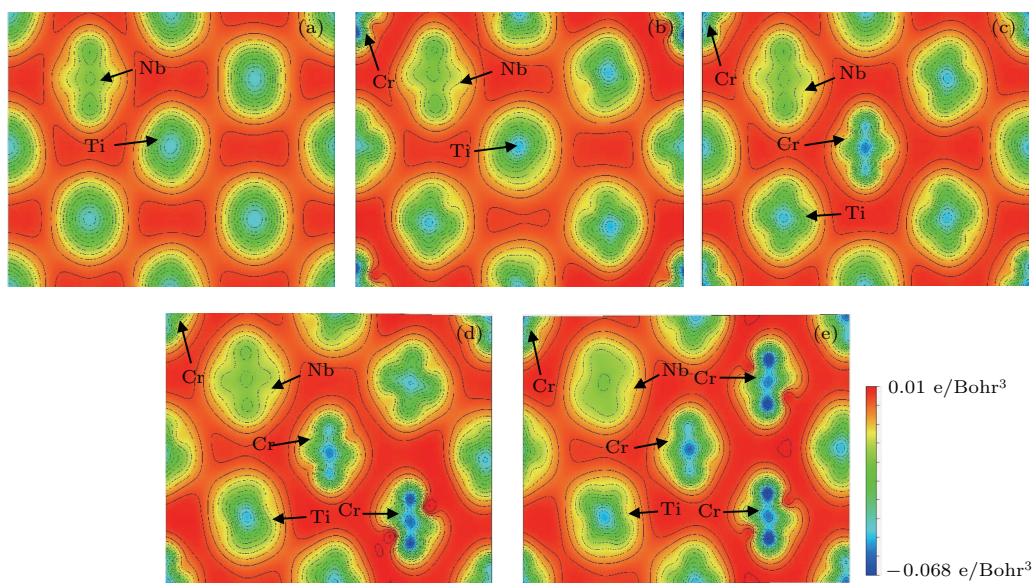


图5 合金差分电荷密度 (a) $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$; (b) $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$; (c) $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_4\text{Cr}_2$; (d) $\text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3$; (e) $\text{Ti}_8\text{Nb}_4\text{Cr}_4$

Fig. 5. The differential charge density of alloys: (a) $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$; (b) $\text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1$; (c) $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_4\text{Cr}_2$; (d) $\text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3$; (e) $\text{Ti}_8\text{Nb}_4\text{Cr}_4$.

键性质, 并且随着Cr含量的增加, 这种削弱现象越明显. 也就是说, 随着Cr含量的增加, 体系共价键性质变弱, 而金属键加强. 我们知道合金体系中共价键性质越明显, 说明键结合得越紧密, 体系的结构越稳定. 而Cr含量增加导致共价键的性质削弱, 表现出体系结构的稳定性逐渐变弱, 这与我们之前工作中内聚能的结果保持一致.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的VASP软件包, 探究了合金化元素Cr含量对Ti-Nb-Cr合金抗腐蚀及稳定性能的影响. 计算了合金的内聚能、形成能、费米能级、态密度以及差分电荷密度, 从电子结构角度分析了合金的抗腐蚀性, 所得结论与文献中的实验结论相符. 对本文结果进行分析统计, 得到以下结论.

1) 通过对能量的计算与分析得到, 随着Cr含量的增加, 体系内聚能大小关系为 $Ti_{12}Nb_4 < Ti_{11}Nb_4Cr_1 < Ti_{10}Nb_4Cr_2 < Ti_9Nb_4Cr_3 < Ti_8Nb_4Cr_4$, 表现出体系结构的稳定性随Cr含量的增加而降低的趋势. 而体系的形成能表现出逐渐增大, 说明体系形成的条件逐渐变的苛刻.

2) 含有Cr元素的三元合金体系的费米能级远低于 $Ti_{12}Nb_4$ 合金的费米能级, 并且随着Cr含量的增加略有下降. 意味着体系不易失去电子, 并且抗腐蚀性得到改善, 且当Cr含量为18.75 at.%左右时, 合金的耐腐蚀性能最优.

3) 态密度的计算表明, 所计算的合金费米能级均不为0, 表现出金属特性. 随着合金体系中Cr含量的升高, 体系的费米能隙逐渐消失, 表明体系结构稳定性逐渐降低. 态密度图最大值向低能级区域移动, 表明体系的电子结构稳定性提高, 从而提高了抗腐蚀性.

4) 通过差分电荷密度图对比分析, 随着Cr含量的增加, 导致体系共价键性质被削弱, 但金属键增强, 使得体系电子结构更稳定, 抗腐蚀能力提高.

参考文献

- [1] Abdelhady M, Hinoshita K, Fuwa H, Murata Y, Morinaga M 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **480** 167
- [2] Zhao X L, Niinomi M, Nakai M, Ishimoto T, Nakano T 2011 *Mater. Sci. Eng. C* **31** 1436
- [3] Ozan S, Lin J, Li Y, Ipek R, Wen C 2015 *Acta Biomater.* **20** 176
- [4] Zhang L C, Lu H B, Mickel C, Eckert J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 051906
- [5] Li Y H, Yang C, Zhao H D, Qu S G, Li X Q, Li Y Y 2014 *Materials* **7** 1709
- [6] Fleischer R L, Zabala R J 1990 *Metall. Trans. A* **21** 2149
- [7] Chan K S 2005 *Philos. Mag.* **85** 239
- [8] Xue Y L, Li S M, Zhong H, Li K W, Fu H Z 2016 *J. Alloys Compd.* **684** 403
- [9] Fujiwara M, Takanashi K, Satou M, Hasegawa A, Abe K, Kakiuchi K, Furuya T 2004 *J. Nucl. Mater.* **329-333** 452
- [10] Yu Y J, Kim J G 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **332** 140
- [11] Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Asami K, Oda Y 2009 *Dent. Mater.* **25** 467
- [12] Xue Y L, Li S M, Li K W, Zhong H, Fu H Z 2015 *Mater. Chem. Phys.* **167** 119
- [13] Slokar L, Matković T, Matković P 2012 *Mater. Des.* **33** 26
- [14] Thoma D J, Perepezko J H 1995 *Annual Meeting and Exhibition of the Minerals, Metals and Materials Society (TMS) Las Vegas, Nevada (United States) February 12-16, 1995* p226
- [15] Dong X K, Li S M, Li K W, Xue Y L, Fu H Z 2012 *Foundry* **61** 592 (in Chinese) [董旭坤, 李双明, 李克伟, 薛云龙, 傅恒志 2012 铸造 **61** 592]
- [16] Davidson D L, Chan K S, Anton D L 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27** 3007
- [17] Yao Q, Xing H, Guo W Y, Sun J 2008 *Chin. J. Nonferrous Met.* **18** 126 (in Chinese) [姚强, 邢辉, 郭文渊, 孙坚 2008 中国有色金属学报 **18** 126]
- [18] Moreno J J G, Bönisch M, Panagiotopoulos N T, Calin M, Papageorgiou D G, Gebert A, Eckert J, Evangelakis G A, Lekka C E 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 481
- [19] Karre R, Niranjana M K, Dey S R 2015 *Mater. Sci. Eng. C* **50** 52
- [20] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [21] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Wang W J, Liu Z L, Liu X Q, Zhang Z D, Wang Q D 2014 *Chin. J. Nonferrous Met.* **24** 343 (in Chinese) [王文静, 刘子利, 刘希琴, 张志东, 王渠东 2014 中国有色金属学报 **24** 343]
- [26] Chen G, Zhang P 2013 *Def. Technol.* **9** 131
- [27] Liu S Y 2015 *M. S. Dissertation* (Shenyang: Liaoning University) (in Chinese) [刘思扬 2015 硕士学位论文 (沈阳: 辽宁大学)]
- [28] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* (5th Ed.) (New York: John Wiley and Sons, Inc) pp547-548
- [29] Sari A, Merad G, Abdelkader H S 2015 *Comput. Mater. Sci.* **96** 348

- [30] Zubov V I, Tretiakov N P, Rabelo J N T, Ortiz J F S 1995 *Phys. Lett. A* **194** 223
- [31] Song Y, Guo Z X, Yang R, Li D 2001 *Acta Mater.* **49** 1647
- [32] Zhang G Y, Zhang H, Fang G L, Yang L N 2009 *Acta Metall. Sin.* **45** 687 (in Chinese) [张国英, 张辉, 方戈亮, 杨丽娜 2009 金属学报 **45** 687]
- [33] Duan Y H, Sun Y, He J H, Peng M J, Guo Z Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046101 (in Chinese) [段永华, 孙勇, 何建洪, 彭明军, 郭中正 2012 物理学报 **61** 046101]
- [34] Zhang G Y, Yang L N, Zhang H, Wu J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2022 (in Chinese) [张国英, 杨丽娜, 张辉, 吴建军 2010 物理学报 **59** 2022]
- [35] Zhang G Y, Zhang H, Zhao Z F, Li Y C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2439 (in Chinese) [张国英, 张辉, 赵子夫, 李昱材 2006 物理学报 **55** 2439]
- [36] Djemia P, Benhamida M, Bouamama K, Belliard L, Faurie D, Abadias G 2013 *Surf. Coat. Technol.* **215** 199
- [37] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4943
- [38] Chen W Z, Li Q, Jiang Z Y, Zhang X D, Si L, Li L S, Wu R 2012 *Physica B* **407** 2744
- [39] Shao P, Ding L P, Luo D B, Cai J T, Lu C, Huang X F 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 3024
- [40] Wu J Y, Zhang B, Zhan Y Z 2017 *J. Phys. Chem. Solids* **104** 207
- [41] Peng S, Wu M Q, Wang X F, Zhang S R, He M 2010 *Mater. Rev.* **24** 73 (in Chinese) [彭森, 吴孟强, 王秀锋, 张树人, 何茗 2010 材料导报 **24** 73]
- [42] Yu R, He L L, Ye H Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184102

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti-Nb-Cr alloy*

Cheng Chao¹⁾ Wang Xun²⁾ Sun Jia-Xing¹⁾ Cao Chao-Ming¹⁾
Ma Yun-Li¹⁾ Liu Yan-Xia^{1)†}

1) (College of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

2) (College of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

(Received 14 May 2018; revised manuscript received 12 July 2018)

Abstract

Ti-based alloys are widely used in aerospace and medical engineering because of their excellent properties, such as good fracture toughness, high strength, good corrosion resistance, etc. However, the corrosion resistance performance of the alloys is not adequate to meet the requirements in many cases. The Ti-Cr-Nb ternary alloy system exhibits many excellent characteristics, especially the anti-corrosion ability, making it a very promising candidate for the applications in aerospace and medical engineering. The alloying element Cr can improve the corrosion resistance of Ti-based alloys as reported by many experiments. In order to understand and then predict the effect of Cr content on Ti-Nb-Cr alloy, the electronic structures, such as the cohesive energies, the formation energies, the Fermi levels and the densities of states (DOSs) of the Ti-Nb-Cr alloys with different Cr content of the alloys, are calculated by first-principles method. The calculations in this paper are carried out by VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) software package, which is based on the density functional theory. The generalized gradient approximation is selected to deal with the exchange correlation energy of electrons. And the special k-point sample of the Monkhorst-Pack type is used in the Brillouin-zone integration. The effects of Cr content on the electronic stability and corrosion resistance of the alloy are discussed. In this paper, the Ti-25 at.%Nb alloy with the stable β -phase is a matrix material, and $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$ supercell model is adopted, in which 1 to 4 Ti atoms are replaced by the Cr atoms, respectively. In energetics, the sequence of the cohesive capacity of the system is as follows: $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4 < \text{Ti}_{11}\text{Nb}_4\text{Cr}_1 < \text{Ti}_{10}\text{Nb}_4\text{Cr}_2 < \text{Ti}_9\text{Nb}_4\text{Cr}_3 < \text{Ti}_8\text{Nb}_4\text{Cr}_4$, showing that the stability

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0701304).

† Corresponding author. E-mail: ldlyx@163.com

of the structure decreases with Cr content increasing. While the formation energy of the system energy shows a gradual increase trend with the increase of Cr, indicating that the formation of the system becomes gradually difficult when adding more Cr atoms. The Fermi level of the ternary alloy system containing Cr element is much lower than that of $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_4$ alloy and tends to decrease slightly with the increase of Cr content. That means that with increasing the Cr content, the alloy system is not easy to lose electrons, and thus the corrosion resistance is improved. And when the Cr content is around 18.75 at.%, there should be an optimal Cr concentration for corrosion resistance. The differential charge density diagrams show that with the increase of Cr content, the covalent bonding of the system is weakened, while the metal bonding is strengthened, which makes the electronic structure of the system more stable and thus the corrosion resistance is improved. The DOS shows that the Fermi level is not zero, indicating the metallic behavior of the alloy. With the increase of Cr content in the alloy system, the pseudo-energy gap gradually disappears, indicating that the structural stability of the system decreases accordingly, which is consistent with the calculation result of the density of states. The maximum value of the DOS diagram is shifted toward the lower energy level area, showing that the stability of the electronic structure of the system is improved so that the corrosion resistance of the alloy is enhanced. And the maximum value of the DOS also shows that when the Cr content is around 18.75 at.%, there is an optimal Cr concentration for corrosion resistance.

Keywords: first-principle, electronic structures, Ti-Cr-Nb alloy, corrosion mechanism

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 71.20.Gj, 81.65.Kn

DOI: [10.7498/aps.67.20180956](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180956)